

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-056433

(43)Date of publication of application : 12. 03. 1991

---

(51) Int. Cl. C07C 43/04  
C07C 41/09  
// B01J 21/04  
B01J 35/10  
C07B 61/00

---

(21)Application number : 01-188836 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 24. 07. 1989 (72)Inventor : INOMATA MASASANE  
TOKUNO SHINJI  
MIYAMA KANEMITSU  
KAGEYAMA HIROHARU  
KARASAWA MINAHITO

---

(54) PRODUCTION OF DIMETHYL ETHER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compound with catalytic activity stable for a long period of time by dehydration of methanol in the presence of a  $\gamma$ -alumina catalyst with its physical properties regulated within a specified range.

CONSTITUTION: Methanol is dehydrated at 200 - 400° C under a pressure of 1 - 20 kg/cm<sup>2</sup> at a gas normal space velocity of 500 - 10000 hr<sup>-1</sup> in the presence of a porous  $\gamma$ -alumina catalyst having the following characteristics: (1) surface area: 210 - 300 (pref. 230 - 290)m<sup>2</sup>/g; (2) volume of the pores with the radius smaller than 300  $\text{\AA}$ : 0.60 - 0.90 (pref. 0.62 - 0.85)ml/g; and (3) average pore radius: 50 - 100 (pref. 50 - 80)  $\text{\AA}$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration][Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection][Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-56433

⑥ Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成3年(1991)3月12日
C 07 C 43/04		D 7419-4H	
41/09		7419-4H	
// B 01 J 21/04		X 8017-4G	
35/10	3 0 1	G 6939-4G	
C 07 B 61/00	3 0 0		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ジメチルエーテルの製造方法

⑮ 特 願 平1-188836

⑯ 出 願 平1(1989)7月24日

⑰ 発 明 者	猪 俣	将 実	千葉県茂原市東郷2100
⑰ 発 明 者	得 能	伸 司	千葉県茂原市六ツ野2785-1
⑰ 発 明 者	深 山	兼 光	千葉県茂原市谷本980
⑰ 発 明 者	景 山	弘 春	千葉県茂原市東郷2100
⑰ 発 明 者	唐 沢	皆 人	千葉県茂原市高師226-1
⑰ 出 願 人	三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号		

明 細 書

1. 発明の名称

ジメチルエーテルの製造方法

2. 特許請求の範囲

1 表面積210～300m<sup>2</sup>/g、細孔半径が300 Åより小さい細孔の容積0.60～0.90 cc/g、平均細孔半径50～100 Åのγ-アルミナ触媒存在下、メタノールを脱水反応させることを特徴とするジメチルエーテルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、メタノールの脱水反応によりジメチルエーテルを製造する方法に関する。

より詳しくは、メタノールを気相下、脱水反応させジメチルエーテルを製造する触媒の改良に関するものである。

ジメチルエーテルは、エアゾール噴霧材として近年環境汚染が問題となってきたフロン代替品として、需要が拡大しつつある。

(従来の技術)

メタノールをアルミナ触媒存在下、脱水反応さ

せてジメチルエーテルを製造することについては、例えば、Journal of Colloid and Interface Science 21巻、349～357頁(1966)において、表面積の異なるアルミナ触媒の活性が述べられている。

また、平均細孔半径が500～1000nmの大孔径アルミナ触媒を用いたジメチルエーテルの合成法が特開昭59-16845号に述べられている。

(発明が解決しようとする課題)

上記文献中にあるような220m<sup>2</sup>/g付近までの表面積を有するγ-アルミナ触媒では、例えば、反応温度330℃、反応圧力10Kg/cm<sup>2</sup>、空間速度3000時間<sup>-1</sup>の条件でメタノール添加率75～80%、ジメチルエーテルの選択率99%以上の成績が触媒初期活性として得られる。この初期活性は工業的には十分であるが、経日変化を調べると、約1～2か月間に活性が低下し、メタノール転化率は65～70%付近まで低下する。このためメタノール転化率を反応温度の上昇によって回復させる手段が一般になされる。

しかし、この反応温度の上昇は、反応器の加熱

用の(外部循環の)熱媒を加熱する電気ヒーターまたは焼焼炉の負荷を増大させる。また、メタン、エチレン、プロピレンなどの炭化水素及び一酸化炭素、二酸化炭素等が分解ガスとして発生するため、ジメチルエーテルの選択率は低下し、メタノールの利用率を低下させる。このことはジメチルエーテルの精製において、炭化水素などの不純物を分離するためにジメチルエーテルの損失を招く。

また、特開昭59-16845号に記載されているような大孔径の細孔を有する $\gamma$ -アルミナ触媒を用いるジメチルエーテルの製法は、従来の触媒の活性をさらに高めるために見出されたものであるが、平均細孔半径が350 Å以上になると急激にその強度が低下するという報告(Kinetika :Kataliz., 2, No.5, P-859(1966))にあるように、この大孔径触媒は機械的強度が弱く、取り扱い上細心の注意が必要となることや、使用中の粉化が比較的大きいことなどの欠点を有する。

以上のようにジメチルエーテルの製造に用いられる従来の $\gamma$ -アルミナ触媒には長期活性が劣る

等の欠点がある。

この原因としては、触媒が長期にわたって使用されるに伴い、触媒表面及び細孔内に炭素質が析出するコーキング現象によるものと考えられる。

このような触媒活性の長期安定化という課題に対し、唯一違った特性として、特開昭59-16845号に述べられているような大孔径の $\gamma$ -アルミナ触媒が見出されたが、上述したような問題点の他、触媒活性の長期安定性が不明である。

そこで、本発明はメタノールの脱水反応に用いられる触媒の物性を初めすることにより、長期的に安定した触媒活性を確保できるジメチルエーテルの製造方法を提供するものである。

(課題を解決するための手段及び作用)

本発明者らは、ジメチルエーテル製造用の $\gamma$ -アルミナ触媒の活性の長期安定化という課題に対し、 $\gamma$ -アルミナ触媒の諸物性と触媒活性の長期安定性との関係について鋭意研究した結果、特定の表面積、細孔分布及び平均細孔半径を有する多孔性の $\gamma$ -アルミナ触媒が長期安定性を示すこと

を見出し、さらに研究を重ね本発明に至った。

すなわち、

表面積210～300 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔半径が300 Åより小さい細孔の容積0.60～0.90 $\text{cc}/\text{g}$ 、平均細孔半径50～100 Åの $\gamma$ -アルミナ触媒存在下、メタノールを脱水反応させることを特徴とするジメチルエーテルの製造方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係わる多孔性の $\gamma$ -アルミナ触媒は、例えば、特開昭49-31597号等に記載の方法によって製造することができる。

特開昭49-31597号に記載の多孔性アルミナの製造法とは、非晶質アルミナ水和物をpH8～12の弱アルカリ性条件下に50℃以上に加熱攪拌し、粒子径80 Å以上の擬ベーマイトを特別に生成させた後、この擬ベーマイトを含むアルミナ水和物を乾燥・成型、さらに焼成するような製造法である。

本発明に用いられる多孔性 $\gamma$ -アルミナ触媒は、表面積210～300 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは230～290 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔半径が300 Å以下の細孔の容積0.60～0.

90 $\text{cc}/\text{g}$ 、好ましくは0.62～0.85 $\text{cc}/\text{g}$ 、平均細孔半径50～100 Å、好ましくは50～85 Åの範囲であることが必要である。

本発明における $\gamma$ -アルミナ触媒の存在下に、メタノールを脱水反応させて、ジメチルエーテルを製造するには、反応温度200～400℃、好ましくは230～380℃、反応圧力1～20 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは5～15 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ガス基準空間速度(GHSV)500～10000時間 $^{-1}$ 、好ましくは1000～5000時間 $^{-1}$ の条件で脱水反応させるのが良い。

本発明による $\gamma$ -アルミナ触媒は、一般に球状及び円柱状等で用いられるが、特にこれに限定されない。

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

なお、分析法はガスクロマトグラフィーによる。実施例1

電気炉が外周に設置された、内径20mmのステンレス製固定床反応器に、直径3mmの球状に成型された多孔性アルミナ触媒(表面積260 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔

半径300 Å以下の細孔の容積0.7 ml/g、平均細孔半径54 Å)を100 ml充填した。

次に反応器外周温度260 °Cの下で、メタノールガスをGHSV3000時間<sup>-1</sup>、圧力10Kg/cm<sup>2</sup>Gで供給した。この時の触媒層入口ガス温度は260 °Cで、触媒層最高温度は325 °Cであった。

初期反応成績はメタノール転化率82.6%、ジメチルエーテル選択率99%以上であった。この条件にて触媒ライフテストを行い、6ヵ月後同じ反応条件でメタノール転化率は74.2%、ジメチルエーテル選択率99%以上を得た。結果を第1表に示す。

#### 実施例2

表面積210 m<sup>2</sup>/g、細孔半径が300 Å以下の細孔の容積0.86 ml/g、平均細孔半径81 Åの多孔性のγ-アルミナ触媒(直径3 mm:球状)を用いて、実施例1と同じ装置で同様に反応を行った。

反応器外周温度及び触媒層ガス入口温度は、ライフテスト期間中260 °Cであった。結果を第2表に示す。

#### 実施例3

表面積230 m<sup>2</sup>/g、細孔半径が300 Å以下の細孔の容積0.62 ml/g、平均細孔半径55 Åの多孔性のγ-アルミナ触媒(直径3 mm:球状)を用いて、実施例1と同じ装置で同様に反応を行った。

ライフテスト期間中、反応外周温度及び触媒層ガス入口温度はともに260 °Cであった。結果を第3表に示す。

(以下、余白)

第1表

運転日数	メタノール 転化率 (%)	ジメチルエーテル 選択率 (%)	ジメチルエーテルに対する比率 (ppm:Vol)		
			メタン	その他炭化水素	CO+CO <sub>2</sub>
1	82.6	>99	115	1.9	130
90	78.1	>99	100	2.0	125
180	74.2	>99	97	2.0	127

第2表

運転日数	メタノール 転化率 (%)	ジメチルエーテル 選択率 (%)	ジメチルエーテルに対する比率 (ppm:Vol)		
			メタン	その他炭化水素	CO+CO <sub>2</sub>
1	81.6	>99	113	1.8	128
90	78.3	>99	101	2.0	126
180	75.1	>99	99	1.7	126

第3表

運転日数	メタノール 転化率 (%)	ジメチルエーテル 選択率 (%)	ジメチルエーテルに対する比率 (ppm:Vol)		
			メタン	その他炭化水素	CO+CO <sub>2</sub>
1	80.1	>99	109	1.7	135
90	76.5	>99	108	1.6	130
180	72.3	>99	106	1.5	120

## 比較例 1

市販の表面積 $175\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔半径が $300\text{\AA}$ 以下の細孔の容積 $0.50\text{ml/g}$ 、平均細孔半径 $57\text{\AA}$ の $1/8\text{inch} \times 1/8\text{inch}$ タブレット状の $\alpha$ -アルミナ触媒を用いて、実施例1と同じ装置で同様に反応を行った。結果を第4表に示す。

このように従来の小表面積、小細孔容積の触媒では、初期触媒活性は半月～1カ月以内に急激に低下する傾向を示した。その後、反応温度を $10^\circ\text{C}$ 上げたところでは、比較的安定した活性を示すように見受けられたが、3カ月後にはメタノール転化率は $70\%$ 以下となってしまった。反応器外周温度を $10^\circ\text{C}$ 上昇させたが、その後も触媒活性は低下の一途をたどり、約1カ月に一度の割合で $10^\circ\text{C}$ ずつ反応器外周温度を上昇させねばならなかった。

(以下、余白)

第4表

運転日数	反応器外周温度 ( $^\circ\text{C}$ )	メタノール 転化率 (%)	ジメチルエーテル 選択率 (%)	ジメチルエーテルに対する比率 (ppm:Vol)		
				メタン	その他炭化水素	$\text{CO}_2$
1	260	78.1	>99	210	4.5	260
18	260	72.5	>99	205	4.5	268
19	270	77.4	>99	307	4.8	381
104	270	68.0	>99	296	4.7	388
105	280	74.9	>99	411	9.1	510
131	280	69.2	>99	403	8.7	515
132	290	75.1	>99	457	12.0	602
157	290	68.9	>99	440	13.0	631

## (発明の効果)

本発明のジメチルエーテルの製造方法によれば、使用される $\gamma$ -アルミナ触媒の物性を制御することによって、従来ではみられなかった触媒の長期的に安定した活性を実現させることができ、また、これに伴って炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素等の分解ガスの副生が抑制されるため、ジメチルエーテルの精製における損失等も減少し、工業的に非常に優れたジメチルエーテルの製造方法である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社